四十年科研创新，助力持久性有机污染物纳入全国环境监测体系

高丽荣　王亚韡　郑明辉*　江桂斌

中国科学院生态环境研究中心 环境化学与生态毒理学国家重点实验室 北京 100085

摘要　持久性有机污染物（POPs）同类物和异构体众多，结构复杂。尽管在环境介质和生物体中超痕量存在，但具有较高的潜在危害。痕量POPs检测是环境分析的重大挑战。我国POPs监测在40年前艰难起步，历经3代科学家的不懈努力，在国家重大科技计划项目等支持下，取得了丰硕成果，从而为将POPs监测纳入全国环境监测体系奠定了坚实的科学基础。文章描述了我国POPs检测技术研发由跟踪到引领的跨越式发展历程，介绍了中国科学家为履行《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》开展国内POPs监测和亚太区域POPs监测的重要贡献，并提出了今后POPs监测的国家需求以及研究展望。

关键词　持久性有机污染物，监测，综述，斯德哥尔摩公约

DOI　10.16418/j.issn.1000-3045.20200921002

我国高度重视持久性有机污染物（POPs）监测与污染防控工作。20世纪80年代，我国就已经对水体和土壤中的六六六和滴滴涕开展了监测，并逐步拓展到对环境中多氯联苯、二噁英、溴代阻燃剂和全氟化合物的监测研究。2010年以后，我国围绕持久性有机污染物监测进行了多项专题研究，如：国家重大基础研究计划项目“POPs区域污染现状和演变趋势”、国家环境保护公益性行业科研专项“新增持久性有机污染物环境管理决策支撑关键技术研究”等，2014年国家重点基础研究计划项目“新型持久性有机污染物的区域运移及演变趋势研究”立项。下一步，生态环境部将把POPs纳入全国环境监测体系，并持续推广应用相关科研成果，不断提升POPs监测能力和水平。

从无到有、从跟踪到引领，历经3代科学家40余年的不懈努力，在国家重大科技计划项目等支持下，我国POPs的研究取得了丰硕成果，为将POPs监测纳入全国环境监测体系奠定了坚实的科学基础。

目前，我国POPs环境污染形势依然比较严峻，不

* 通讯作者
资助项目：国家重点研发计划（2018YFC1801601、2019YFC1804705）
修改稿收到日期：2020年10月30日

仅存在国际上 POPs 污染的共性问题，还要面对我国 POPs 生产、使用及排放的特殊问题，亟待我国科研人员针对国情提出有效的解决之道。本文将以 POPs 检测研究为重点，回顾我国 POPs 监测体系建设的历程及取得的成果，并提出今后 POPs 监测的研究展望。

1 我国 POPs 监测技术发展的历程

1.1 中国科学院生态环境研究中心开创了我国 POPs 监测技术研究新领域

由于我国 POPs 监测起步较晚，借鉴发达国家 POPs 监测的经验，结合国情开发 POPs 检测技术，是认识我国 POPs 污染现状进而采取有效的防控措施的基础。中国科学院生态环境研究中心（以下简称“生态环境中心”）始建于 1975 年，开创了我国系统研究 POPs 检测技术的新领域，是我国 POPs 监测技术研究的排头兵。王极德等[1,2]早在 20 世纪 70 年代末就开始关注我国生产和使用的多氯联苯（PCBs）对生态环境的危害，开发了一系列 PCBs 分析测试的方法，同期技术达到国际先进水平。

二噁英作为一种典型 POPs，被认为是毒性最强的化学污染物之一。由于其结构复杂且在环境中浓度极低，二噁英的分析是环境科学研究的一大难题。生态环境中心康君行等[3]、丁香兰等[4]、包志成等[5]、蒋可等[6]在 20 世纪 80 年代中期起率先引进同位素稀释-气相色谱/质谱分析二噁英的技术，建立了与国际标准匹配的二噁英检测方法。1995 年，中国科学院武汉水生生物研究所建成我国第一个装备高分辨质谱的二噁英分析实验室。

21 世纪以来，我国 POPs 检测技术得到快速发展。目前，我国已经有近百个符合国际标准的二噁英分析实验室，一批二噁英实验室在国际实验室盲样比对分析中取得优异成绩。其中，生态环境中心二噁英实验室被联合国环境规划署（UNEP）命名为“全球 POPs 监测计划示范实验室”。准确的二噁英检测方法是识别二噁英排放源和评估二噁英排放量的基础和保证。基于我国国情，生态环境中心郑明辉研究团队发展了二噁英清单调查方法学。通过对我国 10 大类 62 个子类二噁英排放源深入、系统地调查研究，确定了我国各类排放源的二噁英排放因子。团队提出的中国二噁英排放清单（图 1）被国务院批准的《中华人民共和国履行〈关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约〉国家实施计划》[7]所采纳。部分成果还被 UNEP组织编写的《鉴别及量化二噁英类排放标准工具包》[8]多处引用，对国际履约起到了重要的技术支撑作用。

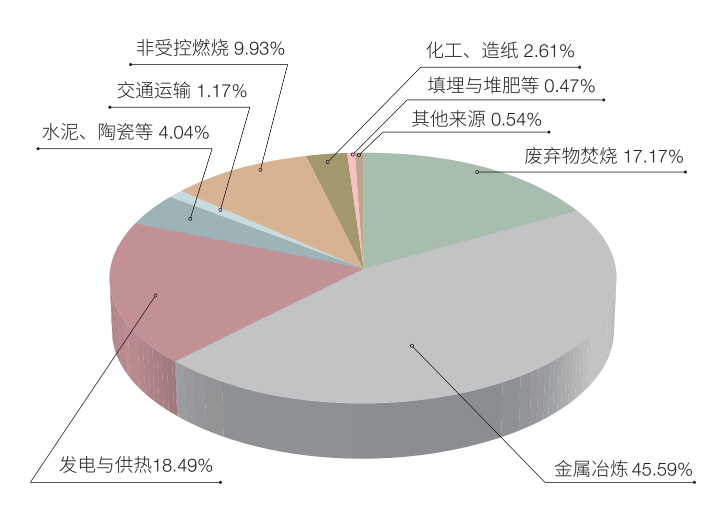


图 1　2003 年中国二噁英类年排放量 10.2 kg 毒性当量的来源分布比例[7]

1.2 POPs 监测技术从跟踪走向引领

从跟踪到引领，我国科学家在 POPs 研究领域取得了丰硕成果。2003 年江桂斌领衔承担我国 POPs 研究领域第一个“973”项目——“持久性有机污染物的环境安全、演变趋势与控制原理”。该项目集中了我国 POPs 研究领域优势队伍，对从复杂介质中超痕量 POPs 的检测和表征方法学、我国典型区域 POPs 污染特征和演变趋势到污染控制技术与对策开展全方位基础研究。2008 年江桂斌继续领衔“持久性有机污染物的环境行为、毒性效应与控制技术原理”“973”项目。2014 年由江桂斌团队郑明辉研究员牵头“973”

项目“新型持久性有机污染物的区域特征、环境风险与控制原理研究”；该研究立足国际前沿，重点针对新型POPs开展研究。在POPs研究领域由同一个研究团队15年时间连续牵头3个“973”项目在我国基础研究领域还鲜有先例，这不仅说明国家对POPs基础研究的重视，也说明了我国科学家在这一领域取得了突出的科研成果并得到“973”咨询专家组的高度认可。

上述3个“973”项目系统研究了从环境样品的前处理、分离纯化到检测的新原理、新技术和新方法，形成了系统、集成的POPs监测技术方法体系。针对复杂POPs，如毒杀芬突破了在 10^{-12} 浓度水平从数万种毒杀芬同类物中检测指示性毒杀芬的技术难题[9]，研制了一批POPs分析的标准物质，如土壤中多氯联苯成分分析标准物质（GBW08307）、底泥中有机氯农药成分分析标准物质（GBW(E)082042）等，为我国POPs分析的质量控制提供了技术保障。

全氟烷基化合物（PFAS）是国际上高关注的新型POPs。我国是PFAS生产和使用大国，因而PFAS产生的环境污染及其对人类健康的影响值得深入研究。生态环境中心科研人员开发了一系列针对PFAS的检测方法，一批科研成果引领并推动了国际上该领域的发展[10,11]。表1显示了国际上发表PFAS相关论文数量最多的10个研究机构，其中生态环境中心发表论文数量和他引次数均名列前茅。

我国是氯化石蜡生产大国，每年生产氯化石蜡在100万吨左右。我国氯化石蜡产品中含有高浓度短链氯化石蜡（SCCPs），而该物质已被《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》（以下简称《斯德哥尔摩公约》）列为全球管控的新型POPs。生态环境中心率先建立了具有国际领先水平的SCCPs分析测试方法[12,13]，并带动了国际上SCCPs分析测试技术进步。2010—2020年，生态环境中心发表SCCPs相关的SCI论文数量和引文数量全球排名第一。

1.3 为我国履行《斯德哥尔摩公约》提供技术保障

为避免环境和人类健康受到POPs危害，联合国环境规划署于2001年5月通过了《斯德哥尔摩公约》，决定全球携手共同应对POPs这一顽敌。《斯德哥尔摩公约》已于2004年5月17日正式在全球生效，目前已有包括中国在内的184个国家和地区加入。《斯德哥尔摩公约》第16条第1款规定，缔约方大会（COP）应自《斯德哥尔摩公约》生效之日起4年之内并嗣后按照COP所决定的时间间隔定期开展成效评估。全

表1　2010—2020年全球发表PFAS相关论文最多的10个研究机构

排名	研究机构	发表论文数	*h*指数	总被引频次	他引频次
1	中国科学院生态环境研究中心	176	35	3959	3365
2	瑞典斯德哥尔摩大学	103	31	3394	3043
3	丹麦奥胡斯大学	89	30	2840	2601
4	美国国家环境保护局	87	29	3057	2906
5	加拿大环境与气候变化部	85	26	2784	2557
6	南开大学	82	24	1990	1763
7	美国纽约州立大学	77	23	1749	1665
8	美国加州大学	77	22	1920	1809
9	美国哈佛大学	70	21	1750	1580
10	清华大学	69	18	1278	1155

球POPs监测是成效评估的重要内容之一。

长期以来，我国缺少环境介质POPs系统监测的经验和标准化方法，POPs监测也没有纳入全国环境监测体系。2007年起，环境保护部对外合作与交流中心委托中国环境监测总站和生态环境中心联合开展探索性POPs监测实践；2007—2008年，完成了11个大气背景点空气中的11种POPs的采样与检测。同期，中国疾病预防控制中心提交了中国母乳中POPs监测报告，香港特别行政区提交了空气和母乳中二噁英的监测报告。以上述监测数据为基础，2008年完成了《首次履约成效评估POPs监测国家报告》并提交《斯德哥尔摩公约》秘书处。

2008—2013年，环境保护部对外合作与交流中心继续委托中国环境监测总站和生态环境中心联合开展第二次履约成效评估POPs监测活动。监测点位在原有11个大气背景点的基础上增加了3个城市点和3个农村点，监测的目标物由11种POPs增至15种。同时，新增了2个内陆湖泊和2个近海海域水体中全氟辛基磺酸及其盐类（PFOS）的监测。2014年国家食品安全风险评估中心提交了母乳中二噁英的监测报告，香港特别行政区、澳门特别行政区也提交了POPs监测报告。以2008—2013年度监测数据为基础，2014年完成了《第二次履约成效评估POPs监测国家报告》并提交《斯德哥尔摩公约》秘书处。

2014—2019年，环境保护部（2018年3月整合为生态环境部）对外合作与交流中心继续组织开展第三次履约成评估POPs监测。大气采样点包括11个大气背景监测点、4个城市、3个农村采样点，监测大气中20种POPs；同时，开展2个近岸海域和2个湖泊水体中PFOS的监测。香港特别行政区、澳门特别行政区也提交POPs监测报告。以2014—2019年度监测数据为基础，2020年完成了《第三次履约成效评估POPs监测国家报告》并提交《斯德哥尔摩公约》秘书处。

中国科学家在国际履约实践中正发挥越来越大的作用。为了使全球POPs监测数据具有可比对性，2006年起，联合国环境规划署组织专家编写《全球POPs监测导则》。生态环境中心的郑明辉作为技术专家，从2006年起持续参加《全球POPs监测导则》的编写和修订工作，目前多氯萘监测技术方法已提交编写组讨论并将在更新版《全球POPs监测导则》中发布。作为全球POPs监测计划亚太区域组织委员会负责人，郑明辉协调组织亚太区域49个签约国先后于2009年和2014年完成2部《亚太区域POPs监测报告》；目前，郑明辉正与亚太区域各签约国保持联系，编写“第三次履约成效评估亚太区域POPs监测报告”。

在长期POPs监测的实践中，中国科学家的视角已从国内POPs监测开始关注全球POPs的迁移与转化。2006年起生态环境中心在国家海洋局等部门支持下，在南极、北极和珠穆朗玛峰陆续建立POPs监测点，开展常年POPs监测，并取得初步成果[14,15]。

2 我国POPs监测研究展望及建议

POPs监测是一项长期而艰巨的任务，我国将其纳入全国环境监测体系，对于可持续性及规范化开展POPs监测具有重大意义。然而，随着POPs监测的深入开展，POPs监测还会面临更多的技术挑战，这需要在科学研究层面不断创新，从而支撑我国POPs监测体系的高效运行。

（1）针对新型POPs研发建立监测主管部门认证的标准检测方法。《斯德哥尔摩公约》管控POPs的名单是开放的，各缔约方都可以向缔约方大会提出新增列POPs的建议——经专家组评审和缔约方大会通过即可纳入《斯德哥尔摩公约》管控。目前，列入《斯德哥尔摩公约》的30种POPs中，针对十氯酮、六溴联苯、五氯苯、硫丹、六溴环十二烷、多氯萘、三氯杀螨醇、六氯丁二烯、五氯苯酚及其盐类和酯类、短链

氯化石蜡、全氟辛酸等新POPs尚无在环境介质中的标准检测方法，需建立一系列监测主管部门认证的标准化方法。同时，应改进现有POPs监测方法，提高检测方法的灵敏度，完善POPs监测质量控制和质量保证体系。

（2）推动大气被动采样技术纳入我国环境监测体系。大气被动采样可以监测采样点所在区域长期大气中POPs的平均值。经过几十年的发展，大气被动采样已成为POPs监测的成熟技术与方法，广泛用于区域、国家乃至全球POPs监测。然而，大气被动采样技术至今尚未纳入我国环境监测体系。在今后的POPs实践中应开展被动采样技术适用性的研究，在大气监测点同步开展大气主动采样和被动采样监测研究，分析对比主动采样和被动采样的数据，并进一步在全国推广。

（3）建议开展POPs监测相关仪器耗材国产化自主研发。POPs监测成本很高，耗品耗材、标准样品、分析仪器主要依赖进口。鉴于POPs监测的长期性，以及POPs监测对环境监测技术引领和带动性，建议开展POPs监测所需高品质耗品耗材、标准样品的科研攻关，尽早实现产品的国产化。同时，集成我国长期开展POPs监测的科研成果，研制一批POPs监测急需的仪器设备，以推动POPs监测更加广泛地开展。

参考文献

1 王极德, 陈荣莉, 蒋可. 多氯联苯（PCB）分析方法的研究. 环境科学丛刊, 1981, (8): 7-10.

2 蒋可, 陈荣莉, 王极德, 等. 环境中多氯联苯残留物的色谱/质谱测定. 分析化学, 1982, 12: 711-715.

3 康君行, Clement R E, Matchuk L. 鱼体中氯代二苯并二噁英和氯代二苯并呋喃的分析. 环境科学学报, 1987, 7: 212-219.

4 丁香兰, 包志成, 张萼, 等. 多氯联苯中氯代二苯并二噁英和氯代二苯并呋喃分析. 环境化学, 1990, 9(6): 39-43.

5 包志成, 王克欧, 康君行, 等. 六六六热解废渣中2,3,7,8-取代PCDDs和PCDFs的测定. 环境化学, 1994, 13(5): 309-414.

6 蒋可, 李灵军, 陈宇东, 等. 我国血吸虫病疫区残留二噁英毒物的发现及其生态环境意义. 科学通报, 1995, 40: 846-850.

7 国家履行斯德哥尔摩公约工作协调组办公室. 中华人民共和国履行《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》国家实施计划. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.

8 UN Environment Programme. Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs (Toolkit). [2020-10-27]. http://www.pops.int/Implementation/UnintentionalPOPs/ToolkitforUPOPs/Overview/tabid/372/Default.aspx.

9 Zhu S, Gao L R, Zheng M H, et al. Determining indicator toxaphene congeners in soil using comprehensive two-dimensional gas chromatography–tandem mass spectrometry. Talanta, 2014, 118: 210-216.

10 Xu L, Shi Y L, Li C X, et al. Discovery of a novel polyfluoroalkyl benzenesulfonic acid around oilfields in Northern China. Environmental Science & Technology, 2017, 51(24): 14173-14181.

11 Ruan T, Jiang G B. Analytical methodology for identification of novel per- and polyfluoroalkyl substances in the environment. TRAC- Trends in Analytical Chemistry, 2017, 95: 122-131.

12 Zeng L X, Wang T, Wang P, et al. Distribution and trophic transfer of short-chain chlorinated paraffins in an aquatic ecosystem receiving effluents from a sewage treatment plant. Environmental Science and Technology, 2011, 45(13): 5529-5535.

13 Xia D, Gao L R，Zheng M H, et al. A novel method for profiling and quantifying short- and medium-chain chlorinated paraffins in environmental samples using comprehensive two-dimensional gas chromatography-electron capture negative ionization high-resolution time-of-flight mass spectrometry.

Environmental Science & Technology, 2016, 50(14): 7601-7609.

14 Zhang Q H, Chen Z J, Li Y M, et al. Occurrence of organochlorine pesticides in the environmental matrices from King George Island, west Antarctica. Environmental Pollution, 2015, 206: 142-149.

15 Wu J, Gao W, Liang Y, et al. Spatiotemporal distribution and alpine behavior of short chain chlorinated paraffins in air at shergyla mountain and Lhasa on the Tibetan Plateau of China. Environmental Science & Technology, 2017, 51(19): 11136-11144.

Celebration of Achievement in Persistent Organic Pollutants Monitoring Based on Solid Foundation of 40 Years of Scientific Research

GAO Lirong WANG Yawei ZHENG Minghui* JIANG Guibin

（State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China）

Abstract Persistent organic pollutants (POPs) have complex structures with many congeners and isomers. Although they are trace levels in environmental media and organisms, they are toxic to both humans and wildlife. The determination of trace POPs is a great challenge for environmental analysis. The POPs monitoring in China started 40 years ago. After the unremitting efforts of three generations of the Chinese scientists, and with the financial support of national scientific and technological projects, the POPs monitoring capacity is greatly improved, laying a solid scientific foundation for POPs being included into national routine monitoring. This article describes the leap-forward development of POPs monitoring technology in China, and introduces the contributions of Chinese scientists to the implementation of the "Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants" in carrying out domestic POPs monitoring and POPs monitoring in the Asia-Pacific region. The demand and research prospects for future POPs monitoring are put forward.

Keywords persistent organic pollutants (POPs), monitoring, review, Stockholm Convention



高丽荣 中国科学院生态环境研究中心研究员、博士生导师。主要从事持久性有机污染物的分析方法、有机污染物的非靶标筛查和有机污染物的环境行为方面的研究。主持国家自然科学基金面上项目、重大研究计划培育项目、“863”计划项目课题、重点研发计划课题、中国科学院知识创新工程重要方向项目等。发表SCI论文80余篇，授权发明专利2项，获得国家环境保护科技奖二等奖1项（个人排名第三）。E-mail: gaolr@rcees.ac.cn

GAO Lirong Professor in the State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences (CAS). Her research interests are mainly engaged in analysis methodology of persistent organic pollutants (POPs), non-target screening of organic pollutants in the environment, and environmental behavior of organic pollutants. She is responsible for the program of the National Natural Science Foundation of China, National High-Tech R&D Program of China, National Key Research and Development Program of

*Corresponding author

China, Knowledge Innovation Project of CAS, etc. She has published more than 80 SCI-indexed papers.
E-mail: gaolr@rcees.ac.cn



郑明辉 中国科学院生态环境研究中心研究员，环境化学与生态毒理学国家重点实验室常务副主任。长期从事持久性有机污染物（POPs）相关研究，主持有关POPs的“973”“863”项目，以及国家自然科学基金重点项目、国际合作项目等。2007年起担任《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》全球持久性有机污染物监测亚太区域组织委员会负责人，组织协调亚洲51个签约国完成了3部《亚太区域POPs监测报告》。发表SCI论文200余篇，获得国家发明专利19项，2019年获得国家科技进步奖二等奖（第一完成人），2011年获国家自然科学奖二等奖（第二完成人）。E-mail: zhengmh@rcees.ac.cn

ZHENG Minghui Professor in Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences (CAS). He serves as the Executive Deputy Director of State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology. His research interests are mainly engaged in Dioxins and related compounds. He is the chief scientist of State Basic Research Development Program and the National Key R&D Program. He is responsible for the Key Programs of National Natural Science Foundation of China. He is a coordinator of Asia-Pacific regional organization group on POPs monitoring and a member of Global Coordination Group on POPs monitoring under Stockholm Convention (2007–). He has published more than 200 scientific papers on POPs in peer reviewed journals. He won the second prize of National Scientific and Technological Progress Award (Ranking 1) in 2019 and the second prize of National Natural Science Award (Ranking 2) in 2011. E-mail: zhengmh@rcees.ac.cn

■责任编辑：张帆